

明細書

R E - B a - C u - O 系酸化物超電導体の作製方法

技術分野

本発明は、超電導軸受け、超電導磁気搬送装置、超電導永久磁石、磁気シールド等の多様な用途に用いられる R E - B a - C u - O 系酸化物超電導体を作製する方法に関するものである。

背景技術

近年、バルタ超電導体をフライホイールやリニアモーターカー等へ応用することを前提に、より高性能なバルタ超電導体を作製することが望まれている。そして、上記応用を実現するために、バルタ超電導体としては、 $R E B a_2 C u_3 O_{7-d}$ 系超電導体 (R E 1 2 3、R E は希土類元素のうち 1 種又は 2 種以上) が好ましいと考えられている。

超電導体と永久磁石との反発力は、臨界電流密度 (J_c) と超電導体内に流れる遮蔽電流ループ (R) の大きさに比例するので、より高性能なバルタ超電導体を作製するためには、 J_c 及び R を大きくすることが必要である。

臨界電流密度 (J_c) を向上させるためには、粒界など、電流の流れを妨げるような弱結合因子をできるだけ排除することが必要である。さらに、 J_c は、低磁場において、1 2 3 結晶の c 軸に平行な方位で最大となる結晶方位依存性を持つので、この依存性を活用することが望ましい。

また、遮蔽電流ループ (R) を大きくするためには、結晶の粒子径を大きくすることが必要となる。

そして、現在では、結晶配向制御技術が進歩し、温度勾配下で種結晶を用いて溶融成長させる手法が開発され、大型の單一ドメインの超電導バルタ材料が得られるようになっている。

この大型バルタ材料では、液体窒素温度（77K）において、5Tを越える磁場を捕捉することも原理的には可能である。

これを実現する方法として、MTG法（S. Jin et. al., Appl. Phys. Lett., 52 (1988), 2074.、参照）、QMG法（M. Murakami et. al., Jpn. J. Appl. Phys., 54 (1989), 2074.、参照）や○CMG法（C. I. Yoo et. al.: Appl. Phys. Lett. 65 (1994)、633.、参照）（いずれも溶融成長法）が用いられる。

これらの方は、原料粉末を、金属金型を用いて、一軸成型プレス装置及び／又は冷間静水圧プレス装置（CIP）で所定の形状に成型し、この超電導前駆体（成型体）を、一旦、RE123超電導相の融点以上に加熱し、その後、融点以下に冷却して結晶化させる方法である。

この方法により、弱結合を排除した大型の超電導結晶を得ることができる。通常、上記溶融成長法は空气中にて実施される。

しかし、Gd以上のイオン半径を有するLRE（LREは軽希土類元素：La、Nd、Sm、Eu、Gd）を含むRE123系材料を原料として用いる場合、結晶成長を酸素分圧が高い雰囲気下（空气中等）で行うと、LREイオンがBaイオンを置換し、超電導特性を劣化させる。

それ故、上記元素を含む超電導体結晶を作製する場合には、溶融成長を低酸素分圧下において行い、固溶体の生成を防いでいる。

また、機械的特性の向上を目的として、予め、超電導体原料に過剰な第2相（RE₂11又はRE₄22）及び／又は10質量%程度の銀を添加すると、破壊韌性などの機械的特性が向上することが

報告されている (J.P. Shigh et al. J. Appl. Phys. 66 (1989), 3154、参照)。

発明の開示

通常の超電導バルタ体は、RE₁2₃及びRE₂1₁からなる成形体を高温で部分溶融させた後、結晶成長を行うことにより作製できる。しかし、RE₁2₃の均一な熱分解を行うためには、高温かつ長時間の溶融が必要であるが、この溶融は、大型化を目指す場合は特に難しい。

特に、LRE₁2₃系材料の作製においては、内部の酸素が十分に抜けないと、固溶体生成による特性劣化が生じ、超電導転移温度の低下や不均一分布を引き起こす可能性がある。

また、高温かつ長時間の溶融により、溶融物と基板材との反応が生じ、成長した超電導結晶の特性を劣化させることがある。

更に、従来の方法で作製した超電導試料には、初期原料として添加したRE₂1₁相とRE₁2₃の熱分解により生成したRE₂1₁相の2種類が存在する。

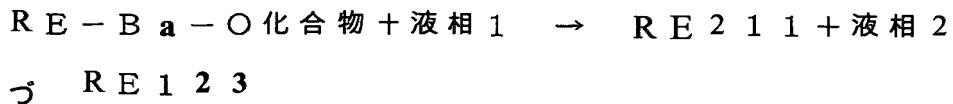
前者のRE₂1₁相は、主に球状で、後者のRE₂1₁相は、針状で、超電導結晶中には、両RE₂1₁相が混在する。その結果、超電導バルタ体の性能向上に、限界が生じる。

そこで、本発明は、RE₁2₃相の熱分解工程を含まず、高温かつ長時間の溶融が不要なプロセスを開発し、大型でかつ高性能、かつ、機械的特性に優れた超電導バルク体を作製する方法を提供することを目的とする。

本発明者は、RE₁2₃相の熱分解工程を含まないRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の作製方法について、鋭意研究した。

その結果、RE₂BaO₄又はRE₄Ba₃O₉(RE-Ba-O系

化合物、REは希土類元素のうちの一種又は2種以上)とBa-Cu-O系液相原料を出発原料とし、液相成分を溶融後、結晶成長させると。



の反応に従い、超電導結晶が成長することを見いだした。

この方法によれば、結晶成長過程でRE₁₂₃相の熱分解工程を省略し、RE₂₁₁相を、新規に、均一に生成することができる。

また、RE-Ba-O系化合物で形成された骨格構造体の空間域に、Ba-Cu-O系液相原料を全体的に溶融、浸透させ、その後、結晶成長させることも可能である。

これら手法を、空間浸透・成長法(Universal Infiltration Growth Method、以下「UING法」)と呼ぶこととする。

また、本発明者は、UING法によれば、溶融処理が、低温でかつ短時間で済むので、大型超電導バルタ体の作製時間を短縮化でき、残留酸素による特性劣化を低減できること、更には、基板材料との反応による特性劣化を抑制できることを見いだした。

本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、その要旨は次のとおりである。

(1) RE-Ba-O系化合物(REは希土類元素のうちの1種又は2種以上)とBa-Cu-O系液相原料を出発原料とし、液相成分を溶融した後、結晶成長させることを特徴とするRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の作製方法。

(2) RE-Ba-O系化合物(REは希土類元素のうちの1種又は2種以上)で形成された骨格構造体に、Ba-Cu-O系液相原料を浸透させ、その後、結晶成長させることを特徴とする前記(1)に記載のRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の作製方法

。

(3) 前記骨格構造体がRE-Ba-O系化合物の微細粒子で形成されたものであることを特徴とする前記(2)に記載のRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の作製方法。

(4) 前記RE-Ba-O系化合物が RE_2BaO_4 (REは希土類元素のうちの1種又は2種以上)であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の作製方法。

(5) 前記RE-Ba-O系化合物が $RE_4Ba_3O_9$ (REは希土類元素のうちの2種又は2種以上)であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の作製方法。

(6) 前記RE-Ba-O系化合物とBa-Cu-O系液相原料からなる組成物の平均組成が、 $RE : Ba : Cu = X : Y : Z$ (1.1主X主2.0、2.2主Y主2.6、3.1主Z主3.6)であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載のRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の作製方法。

(7) 前記RE-Ba-O系化合物及び／又はBa-Cu-O系液相原料が、白金(Pt)又はCcoを2質量%以下含有することを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載のRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の作製方法。

(8) 前記RE-Ba-O系化合物及び／又はBa-Cu-O系液相原料が、更に、分散相として銀(Ag)を30質量%以下含有することを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかに記載のRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の作製方法。

本発明によれば、結晶成長の低温短時間化、残留酸素の低減と基板材料との反応低減による特性向上、及び、超電導相の微細でかつ

均一な分散が可能となり、大型で高性能な超電導バルタ体を作製することができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の超電導体の組織を示す図である。

図2は、帯磁率の温度依存性を示す図である。

図3は、臨界電流密度の磁場依存性を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、RE-Ba-O系化合物（REは希土類元素のうちの1種又は2種以上）とBa-Cu-O系液相原料を出発原料とし、液相成分を溶融後、結晶成長させることを特徴とする。

ここで、RE-Ba-O系化合物で形成された骨格構造体に、Ba-Cu-O系液相原料を浸透させ、その後、結晶成長させることが好ましいが、RE-Ba-O系化合物とBa-Cu-O系液相原料を事前に混合した形態でもよく、その形態及び製造方法は特に限定されないものである。

また、前記骨格構造体は、RE-Ba-O系化合物の微細粒子で形成されているものが好ましいが、Ba-Cu-O系液相原料が浸透できる空間域を全体的に備えていればよいものであり、その粒子形状（球状、針状等）。構造及び製造方法は特に限定されないものである。

本発明において、上記骨格構造体の上にBa-Cu-O系液相原料を必ずしも載置する必要はない。即ち、RE-Ba-O系化合物とBa-Cu-O系液相原料の配置関係は、Ba-Cu-O系液相原料が、上記骨格構造体の空間域に全体的に浸透できる接触配置関係にあればよく、特に特定されるものではない。

Ba-Cu-O系液相原料の組成は、RE-Ba-O系化合物との関連で選択するが、特に、臨界電流密度（J_c）向上と強度向上の点で、結晶化したRE₁2₃相内に、RE₂1₁相が10～50モル%程度含まれることが好ましい。

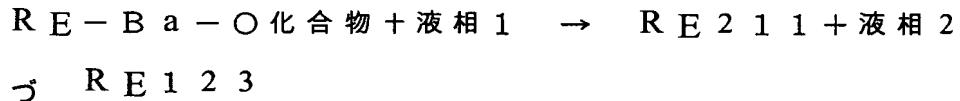
また、RE₁2₃系材料を高酸素分圧中で作製した場合、固溶体形成による特性が生じ易いが、これを抑制するため、10モル%程度Baを過剰添加することも、特性向上に効果がある。

このため、RE-Ba-O系化合物とBa-Cu-O系液相原料で形成される組成物の平均組成は、RE₂Ba₂Cu₃O_{7-d} (RE₁2₃) + (10～50モル%) RE₂BaCuO₅ (RE₂1₁) + (0～10モル%) BaOとすることができる。

つまり、RE : Ba : Cu = X : Y : Z (1.1主X主2.0、2.2 ≒ Y ≒ 2.6、3.1 ≒ 2主3.6) とすることが好ましい。

RE-Ba-O系化合物としては、RE₂BaO₄又はRE₄Ba₃O₉ (REは希土類元素のうちの1種又は2種以上) を選択することが好ましい。

本発明においては、前述したように、



の反応に従い、RE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の結晶が成長する。この点が、本発明の特徴である。

更に、本発明においては、前記RE-Ba-O系化合物及び／又はBa-Cu-O系液相原料に、第2相 (RE₂1₁) 及びノ又はRE₄2₂の微細化分散効果を安定化するため、Pt及び／又はCeO₂を2質量%以下含有せしめてよい。

また、RE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の機械的特性を向

上させるため、R R - Ba - O 系化合物及び／又は Ba - Cu - O 系液相原料に、分散相として銀 (Ag) を 30 質量% 以下含有せしめてもよい。

本発明の超電導体の製造方法の一例を挙げると次の通りである。

・ R R - Ba - O 系化合物の作製

希土類酸化物及び BaO からなる原料粉末を希土類元素 : Ba のモル比が 2 : 1 (又は 4 : 3) になるように秤量して混合し、この混合粉末を、例えば、空気中で、900 ~ 1100°C で 24 時間熱処理した後、再び粉碎混合することによって、RE₂BaO₆ 又は RE₄Ba₃O₉ 化合物を作製する。

この際、白金を 0.1 ~ 0.5 質量% 程度、銀を 10 質量% 程度添加しておくと、常電導相の微細化及び強度向上に効果がある。

・ Ba - Cu - O 系液相成分原料の合成

例えば、BaO₂ 及び CuO からなる原料粉末を Ba : Cu のモル比が 1.5 : 3.4 になるように秤量して混合し、この混合粉末を、例えば、空気中で、950°C で 24 時間熱処理した後、再び粉碎混合することによって、Ba - Cu - O 系液相成分原料を作製する。

・ 前駆体パルタの作製

R R - Ba - O 系化合物と Ba - Cu - O 系液相成分原料を平均組成が REBa₂Cu₃O_{7-d} (RE 123) + (10 ~ 50 モル%) RE₂BaCuO₅ (RE 211) + (0 ~ 10 モル%) BaO₂ となるように混合し、一軸成型及び CIP 成型により、前駆体パルタ成型体を作製する。

又は、R R - Ba - O 系化合物を成型した上に Ba - Cu - O 系液相成分原料を設置したり、逆に、Ba - Cu - O 系液相成分原料上に R R - Ba - O 系化合物を設置することも可能である。

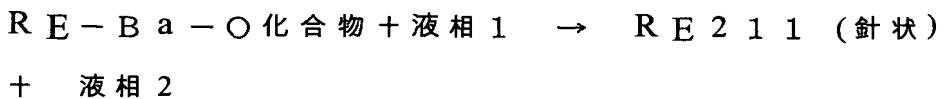
また、有機溶媒にBa-Cu-O系液相成分原料を分散させて、RE-Ba-O系化合物骨格材料上に塗布することも可能である。RE-Ba-O系化合物とBa-Cu-O系液相成分原料の供給方法を制限するものではない。

この際、形状は板状、円盤状に限るものではなく、Ba-Cu-O系液相成分原料が先に溶解し、RE-Ba-O系化合物と反応しさえすればよいため、薄膜状やすり鉢状など、より複雑な形状にも適用できる。

また、RE-Ba-O化合物を骨格材料として用いる場合、ドリルで多数の細孔を設けておくことや、粒状の高分子材料を事前添加し、後に熱分解させるなど、一般的に用いられる多孔質材料の作製方法を適用して多孔質材料とすることも好ましい。

・結晶成長

上記、成型体を不活性ガス中あるいは不活性ガスと酸素の混合気体中で加熱を行い、1000~1100℃程度でBa-Cu-O系液相成分原料を溶解させて、RE-Ba-O系化合物と反応させる。この際、下記反応式に従い、RE₂11（針状結晶）と液相が生成する。



その後、必要に応じて、種結晶を部分溶融材料上に配置した後、酸化性雰囲気下において、RE₁23の成長温度以下で徐冷を行い、RE₁23結晶を成長させる。

・本発明で得られたバルタ体の特徴

本発明によれば、結晶成長の低温短時間化、残留酸素の低減と基板材料との反応低減による特性向上、及び、超電導相の微細でかつ均一な分散が可能となり、大型で高性能な超電導バルタ体を作製す

ることができる。

・他原料を用いた製法との比較

R E 1 2 3 及び R E 2 1 1 からなる原料を用いてバルタ作製を行った場合、残留酸素により多核生成や固溶体生成に起因する特性劣化や超電導転移温度の低下や不均一分布を引き起こす可能性がある。

また、高温かつ長時間の溶融により、溶融物と基板材との反応が生じ、成長した超電導結晶の特性を劣化させることがある。

更に、この方法で作製した超電導試料には、初期原料として添加した R E 2 1 1 相と R E 1 2 3 の熱分解により生成した R E 2 1 1 相の 2 種類が存在する。

前者の R E 2 1 1 相は、主に球状で、後者の R E 2 1 1 相は針状で、超電導結晶中には、両 R E 2 1 1 相が混在する。その結果、超電導バルク体の性能向上に限界が生じる。

R E Q と Ba-Cu-O 系液相成分を原料とした場合と比較すると、R E-Ba-O 系化合物を用いた方が固相分率が高く、成形体の形状変化が少ないという利点がある。

また、R E 2 1 1 と Ba-Cu-O 系液相成分を原料とした場合と比較すると、R E-Ba-O 系化合物を用いた場合、全ての R E ? 1 1 相が新たに生成し、更に針状となるため、液相の保持性および形状維持の点で優れている。

実施例

以下に、本発明の実施例を比較例と共に示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例 1)

G d O 及び BaO からなる原料粉末を G d : Ba のモル比が

2 : 1 になるように秤量して混合し、この混合粉末を成型後、空気中で、950°Cで24時間熱処理した後、再び粉碎混合することによって、Gd₂BaO₆粉末を作製した。

また、BaO₂及びCuOからなる原料粉末をBa : Cuのモル比が1.5 : 3.4になるように秤量して混合・成型し、これを、空気中で、850°Cで24時間熱処理した後、再び粉碎混合することによって、Ba-Cu-O系液相成分原料を合成した。

Gd₂BaO₆粉末とBa-Cu-O系液相成分原料を、平均組成におけるGd : Ba : Cuのモル比が1.8 : 2.4 : 3.4になるように秤量して混合し、直径60mmの金型を用いて、一軸成型及びCIP成型を施して、厚さ約20mmに成型した後、電気炉に入れ溶融成長を行った。この際、白金を0.5質量%、銀を2.0質量%添加した。

溶融成長は、まず、アルゴン気流中で1050°Cまで昇温し、 \pm 1%酸素-アルゴンガスに置換し、30分経過した後、1020°Cに降温させ、試料上部にNd_{1.2}3系種結晶を配置した後、980°Cに冷却し、960°Cまで0.5°C/時間の冷却速度で徐冷した後、室温まで \pm 0.0°C/時間で冷却することで、バルタ体を得た。

得られた試料を、酸素気流中、400°Cで300時間アニール処理することで超電導体化を行った。得られた試料の破面観察より、試料内には針状の微細Gd₂11結晶が均一に分散していることが確認できた。

研磨面の組織を、図1に示す。また、SQUIDによる磁化計測により、超電導転移温度は94.5K、77K、ゼロ磁場での臨界電流密度は、約80000A/cm²であった。

(実施例2)

(Gd, Dy)₂BaO₆粉末を直径40mmの金型を用い、厚さ

1.0mmに一軸成型した。この際、成型密度が相体密度の50%以下となるように圧力調整を行った。

別途、Ba : Cuのモル比が^x.6 : 3.5になるように秤量・混合・熱処理したBa-Cu-O系液相成分原料を、直径4.0mmの金型を用い一軸成型した。

この際、平均組成が、Gd : Dy : Ba : Cu = 1 : 1 : 2.6 : 3.5となるように、Ba-Cu-O液相成分原料の量を調整した。

(Gd, Dy), BaO。成型体の上にBa-Cu-O系液相成分成型体を重ね、空气中で1040°Cまで急速昇温し、1時間保持した後、種結晶を設置し、その後、1010°Cから0.3°C／時間の冷却速度で980°Cまで徐冷し、その後、炉冷した。

得られた試料を、酸素気流中、400°Cで300時間アニール処理することで超電導体化を行った。

SQUIDにより表面近傍の試料の磁化計測を行ったところ、超電導転移温度は93.5K、77K、ゼロ磁場での臨界電流密度は、約40000A/cm²であった。

帶磁率の温度依存性を図2に、臨界電流密度の磁場依存性を図3に示す。

(実施例3)

Ho₂O及びBaOからなる原料粉末をHo : Baのモル比が4 : 3になるように秤量して混合し、この混合粉末を成型後、空气中で、950°Cで24時間熱処理した後、再び粉碎混合することによって、Ho₄Ba₃O₉粉末を作製した。

また、BaO及びCuOからなる原料粉末をBa : Cuのモル比が1.5 : 3.4になるように秤量して混合・成型し、これを、空气中で、850°Cで24時間熱処理した後、再び粉碎混合するこ

とによって、Ba-Cu-O系液相成分原料を合成した。

$\text{Ho}_4\text{Ba}_3\text{O}_9$ 粉末をPVBバインダーをジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解させた有機溶媒に分散させ、表面研削を施したYSZ焼結体基板上にスタリーン印刷した。

その上から、同様の溶媒に分散させたBa-Cu-O系液相成分原料を塗布し、加熱処理を行った。加熱処理は、空气中で 1020°C まで昇温し、20分保持した後、 1000°C から $5^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ の冷却速度で 980°C まで徐冷し、その後、炉冷した。

得られた試料は、YSZ基板材とほとんど反応していなかった。

また、得られた試料を、酸素気流中、 400°C で300時間アニール処理することで超電導体化を行った。

得られた厚膜を用いて液体窒素温度にて磁気シールド特性を評価したところ、 3000G の磁場を30%以下にまで低減させることができた。

(比較例1)

Gd123及びGd211からなる原料粉末をGd:Ba:Cuのモル比が $1.8:2.4:3.4$ になるように秤量・混合し、直径 60mm の金型を用いて一軸成型及びCIP成型をして、厚さ約 20mm に成型した後、電気炉に入れ溶融成長を行った。

この際、白金を0.5質量%、銀を2.0質量%添加した。

溶融成長は、1%酸素-アルゴンガス下で行い、実施例1と同様に、 1050°C で30分保持した後、 1020°C に降温させ、試料上部にNd123系種結晶を配置し、その後、 980°C で冷却し、 960°C まで $0.5^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ の冷却速度で徐冷し、その後、室温まで $100^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ で冷却することで結晶成長を行った。

しかしながら、得られた結晶は多結晶体であった。また、酸素気流中、 400°C で300時間アニール処理することで超電導体化を

行った試料について、SQUIDで磁化計測したところ、表面近傍では、超電導転移温度は92.5Kあるものの、中心部では、約80Kであり、転移曲線もプロードなものとなった。

これは、内部の酸素が完全に抜けきらなかつたことが理由と考えられる。

産業上の利用可能性

前述したように、本発明によれば、結晶成長の低温短時間化、残留酸素の低減と基板材料との反応低減による特性向上、及び、超電導相の微細でかつ均一な分散が可能となり、大型で高性能な超電導バルタ体を作製することができる。

したがって、本発明は、超電導軸受け、超電導磁気搬送装置、超電導永久磁石、磁気シールド等の多様な用途に用いられるRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体を作製することができるので、超電導体の産業上への応用を推進するものであり、産業上利用可能性の大きいものである。

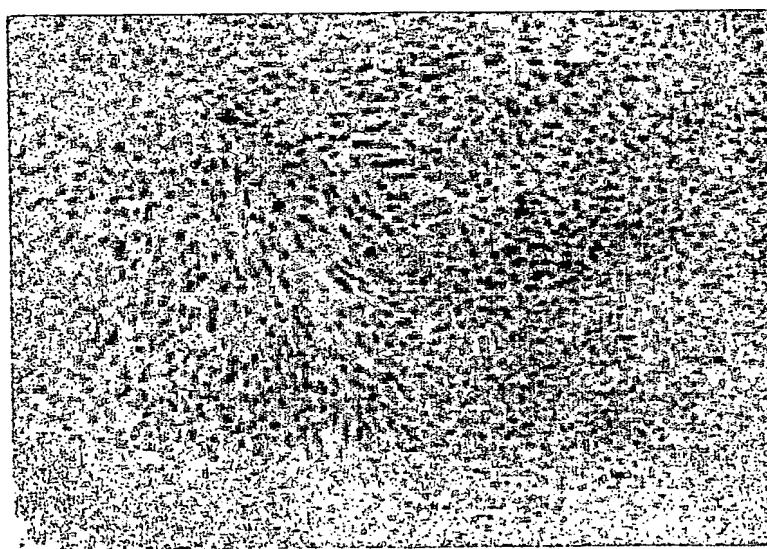
請求の範囲

1. RE-Ba-O系化合物（REは希土類元素のうちの1種又は2種以上）とBa-Cu-O系液相原料を出発原料とし、液相成分を溶融した後、結晶成長させることを特徴とするRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の作製方法。
2. RE-Ba-O系化合物（REは希土類元素のうちの1種又は2種以上）で形成された骨格構造体に、Ba-Cu-O系液相原料を浸透させ、その後、結晶成長させることを特徴とする請求の範囲1に記載のRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の作製方法。
3. 前記骨格構造体がRE-Ba-O系化合物の微細粒子で形成されたものであることを特徴とする請求の範囲2に記載のRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の作製方法。
4. 前記RE-Ba-O系化合物が RE_2BaO_4 （REは希土類元素のうちの1種又は2種以上）であることを特徴とする請求の範囲1～3のいずれかに記載のRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の作製方法。
5. 前記RE-Ba-O系化合物が $RE_4Ba_3O_9$ （REは希土類元素のうちの1種又は2種以上）であることを特徴とする請求の範囲1～3のいずれかに記載のRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の作製方法。
6. 前記RE-Ba-O系化合物とBa-Cu-O系液相原料からなる組成物の平均組成が、 $RE : Ba : Cu = X : Y : z$ ($1.1 \leq X \leq 2.0, 2.2 \leq Y \leq 2.6, 3.1 \leq Z \leq 3.6$) であることを特徴とする請求の範囲1～5のいずれかに記載のRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の作製方法。
7. 前記RE-Ba-O系化合物及びノ又はBa-Cu-O系液

相原料が、白金（Pt）又はCeO₂を2質量%以下含有することを特徴とする請求の範囲²～6のいずれかに記載のRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の作製方法。

8. 前記RE-Ba-O系化合物及びノ又はBa-Cu-O系液相原料が、更に、分散相として銀（Ag）を30質量%以下含有することを特徴とする請求の範囲1～7のいずれかに記載のRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の作製方法。

Fig.1



10μm

... AVAILABLE COPY

1/2

Fig.2

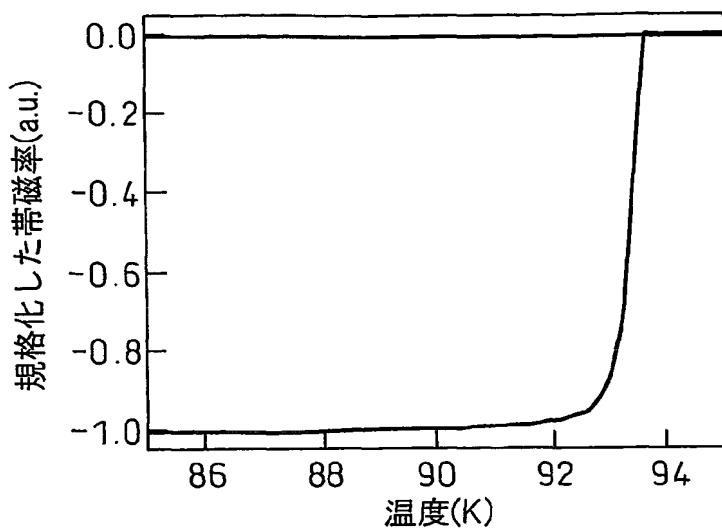
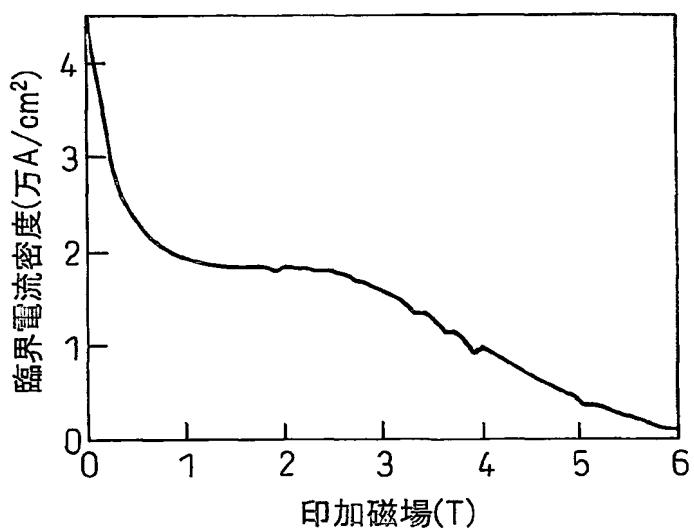


Fig.3



BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/013213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C30B29/22 (2006.01), COIGI/00 (2006.01), C01G3/00 (2006.01),
C04B35/653 (2006.01), C30B28/04 (2006.01), H01B12/00 (2006.01),
H01B13/00 (2006.01)**

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**C30B29/22 (2006.01), COIGI/00 (2006.01), C01G3/00 (2006.01),
C04B35/653 (2006.01), C30B28/04 (2006.01), H01B12/00 (2006.01),
H01B13/00 (2006.01)**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	To-oku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPIUS (JOI S)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-107178 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 08 April, 2004 (08.04.04), Claims (Family: none)	1 - 3
A	JP 9-255334 A (International Superconductivity Technology Center), 30 September, 1997 (30.09.97), Claims (Family: none)	1 - 3
A	JP 11-21126 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 26 January, 1999 (26.01.99), Claims & US 6083886 A1 & EP 890661 A1	1 - 3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 October, 2005 (18.10.05)

Date of mailing of the international search report
25 October, 2005 (25.10.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 7 C30B29/22 (2006. 01), C01G-/20 (2006. 01), C01G3/00 (2006. 01), C04B35/653 (2006. 01), C30B28/04 (2006. 01), H01B12/00 (2006. 01), H01B13/00 (2006. 01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 7 C3C協29吃2 (2006. 01), C01G1/00 (2006. 01), C01G3/00 (2006. 01), C04B35/653 (2006. 01), C30B28/04 (2006. 01), H01B12/00 (2006. 01), H01B13/00 (2006. 01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPLUS (JOIS)

C. 関連する特認められる文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-107178 A(アイシン精機株式会社) 2004. 04. 08 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 9-255334 A(財団法人国際超電導産業技術研究センター) 1997. 09. 30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 11-21126 A(住友電気工業株式会社) 1999. 01. 26 特許請求の範囲 & US 6083886 A1 & EP 890661 A1	1-8

邦 C欄の続きにも文献が例挙されている。

I パテントファミリーに関する別紙を参照。

ホ 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であつて、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であつて、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 10. 2005

国際調査報告の発送日

25. 10. 2005

国際調査機関の名称及び住所

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

真々田 忠博

4G 8216

電話番号 03-3581-1101 内線 3416